

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-251575

(43)Date of publication of application : 11.11.1991

(51)Int.Cl.

C07D277/32
C07D277/50
C07D277/56
// A01N 43/78

(21)Application number : 02-407316

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 07.12.1990

(72)Inventor : BECK GUNTHER
KYSELA ERNST
BRADEN RUDOLF

(30)Priority

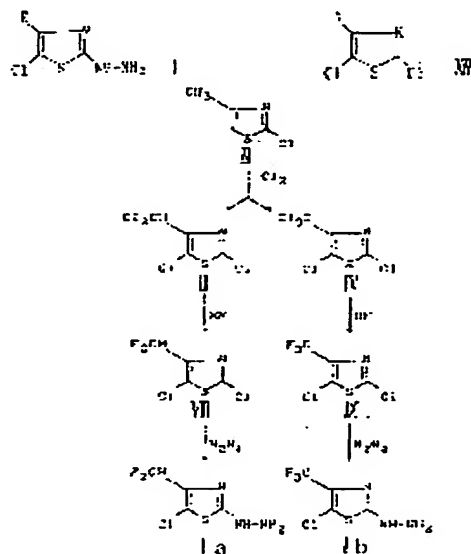
Priority number : 89 3940794 Priority date : 09.12.1989 Priority country : DE

(54) 4-SUBSTITUTED-5-CHLORO-2-HYDRAZINOTHIAZOLE AND INTERMEDIATE FOR ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound of formula I [R is CHF₂, CF₃, CN or COOR₁ (R₁ is 1-4C alkyl)].

EXAMPLE: 5-Chloro-2-hydrazine-4-trifluoromethylthiazole.

USE: Bactericidal and fungicidal agents exhibiting activity especially against *Pyricularia oryzae*, pathogenic bacteria in rotting diseases, *Plasmopara viticola* in climbing plants, etc. Also, oxidative coupling of the subject compound with an aniline gives an intermediate for production of azo dyes.PROCESS: A compound of formula III obtained by chlorination of 2-chloro-4-methylthiazole of formula II at 100° C and a compound of formula IV obtained by its chlorination at up to 160° C is reacted with anhydrous hydrogen fluoride at 40-200° C to give a compound of formula VIII or a compound of formula IX, which is reacted with hydrazine hydrate to give a corresponding compound of formula I. A compound of formula XII (X is CHCl₂, CF₃ or COOR₁) including a compound of formula III and a compound of formula IX is novel.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

- application converted registration]
[Date of final disposal for application]
- [Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-251575

⑬ Int. Cl.³

C 07 D 277/32
277/50
277/56

識別記号

庁内整理番号

7431-4C
7431-4C
7431-4C※

⑭ 公開 平成3年(1991)11月11日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全29頁)

⑮ 発明の名称 4-置換5-クロル-2-ヒドラジノチアゾール及びその製造用の
中間体

⑯ 特 願 平2-407316

⑰ 出 願 平2(1990)12月7日

優先権主張 ⑱ 1989年12月9日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3940794.2

㉑ 発 明 者 グンター・ベック ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクーゼン・アムミッ
テルベルク19

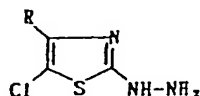
㉒ 発 明 者 エルンスト・キゼラ ドイツ連邦共和国デー5060ベルギツシュグラートバツハ・
ファイルヒヨウシュトラークセ14

㉓ 出 願 人 バイエル・アクチエン ドイツ連邦共和国 5090 レーフェルクーゼン1・バイエ
ゲゼルシャフト ルベルク (番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉
最終頁に続く

㉕ 【要約】 (修正有)

【構成】式



[式中、RはCHF₂、CF₃、CN又はCOOR'を表わし、但し

R'はC₁₋₄アルキルを表わす]

の4-置換5-クロル-2-ヒドラジノチアゾール化合物及びその製造用の中間体。

【効果】この化合物は強い殺菌・殺カビ剤の活性成分として有用である。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 4-置換5-クロル-2-ヒドラジノチアゾール及びその製造用の中間体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)

【化1】



[式中、Rは CHF_2 、 CF_3 、CN又は COOR^1 を表わし、但し
 R^1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルを表わす]

の4-置換5-クロル-2-ヒドラジノチアゾール。

【請求項2】 式(XII)

【化2】



[式中、Xは CHCl_2 、 CF_3 又は COOR^1 を表わし、但し
 R^1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルを表わす]

の4-置換2,5-ジクロルチアゾール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

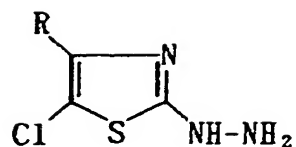
本発明は、新規な4-置換5-クロル-2-ヒドラジノチアゾール及びいくつかが新規であるその製造のための中間体に関する。

【0002】

今回一般式(I)

【0003】

【化3】



(I)

[式中、Rは CHF_2 、 CF_3 、CN又は COOR^1 を表わし、但し

R^1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルを表わす]

の4-位の置換された新規な5-クロルー2-ヒドラジノチアゾールが見出された。

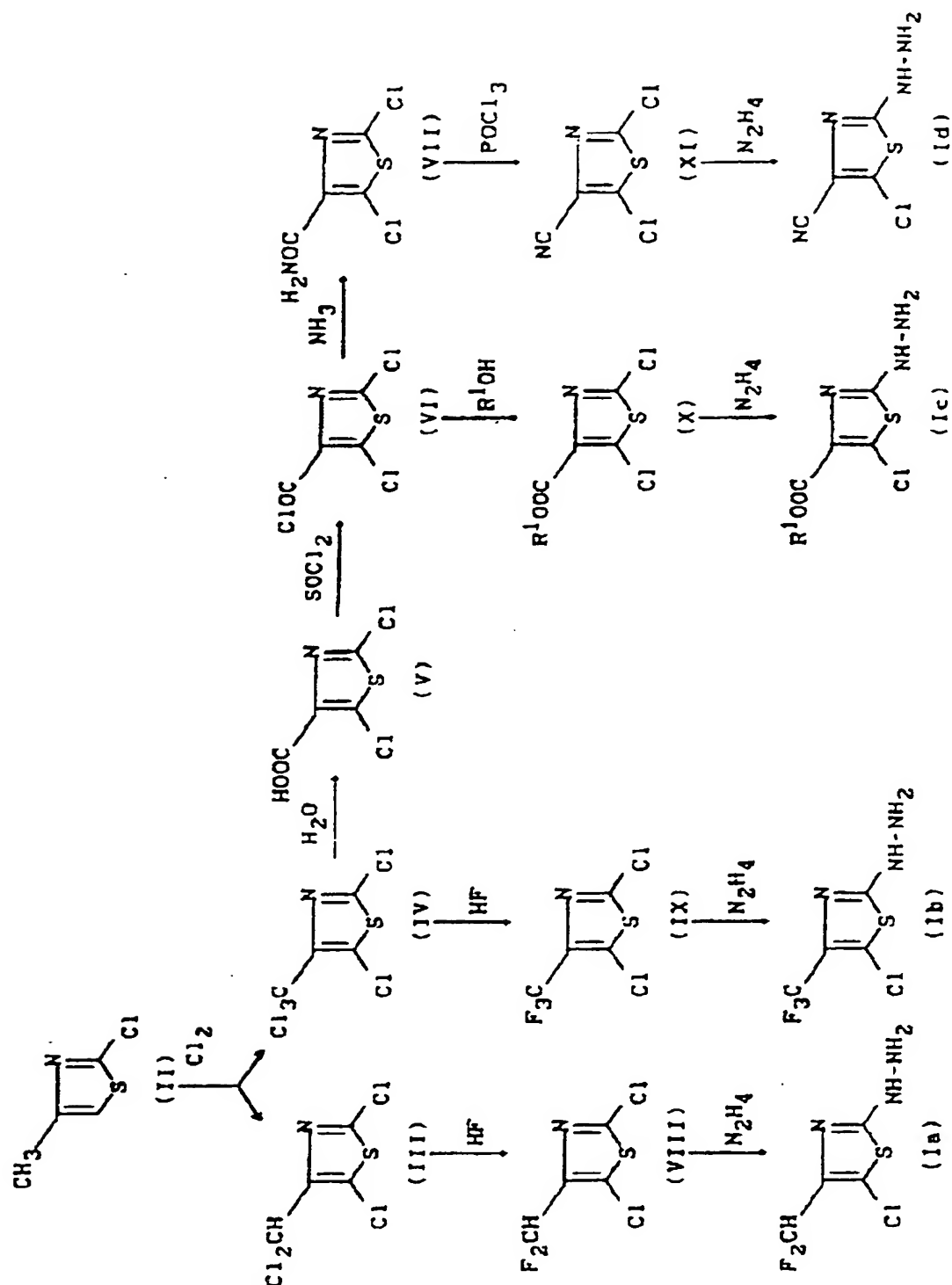
【0004】

公知の方法による新規な5-クロルー2-ヒドラジノチアゾール (I) の製造は次の反応式によって示される：

【0005】

【化4】

反応式：



すべての4-置換5-クロル-2-ヒドラジノチアゾール (I) に対する出発化合物は、式 (II) の公知の2-クロル-4-メチルチアゾールである [参照

J. ケム・ソク (Chem. Soc.), 1919, 1071~1090]。

(I I) の約100℃の温度での塩素化は、本発明の主題でもある式 (I I I) の2, 5-ジクロルー4-ジクロルメチルーチアゾール (今まで文献から知られていない) を主に与える。

【0006】

この塩素化反応及び反応式の関連で記述されるすべての他の反応の詳細は以下の例から理解できる。

【0007】

(I I) の最終温度約160℃まででの塩素化は、式 (I V) の2, 5-ジクロルー4-トリクロルメチルーチアゾール (今までに文献から知られていない) を与える。この化合物は当社による古い未公開の独国特許願 (第P 3 8 2 1 5 9 8 5号、1988年6月27日付け、Le A 2 6 0 3 3) の主題である。

【0008】

(I V) から得られる式 (V)、(V I)、(V I I) 及び (X I) の化合物も文献で知られていない。これも当社による上述した古い独国特許願第P 3 8 2 1 5 9 8. 5号の主題である。

【0009】

式 (V) のカルボン酸は、塩素化剤例えば塩化チオニルとの20~80℃の温度での反応によりカルボン酸 (V) から製造される。

【0010】

式 (V I I) のカルボキサミドは、不活性な希釈剤例えばトルエンの存在下におけるアンモニア (NH_3) との0~40℃の温度での反応により、カルボニルクロライド (V I) から得られる。

【0011】

式 (X I) のカルボニトリルは脱水剤例えばオキシ塩化磷 (POCl_3) との50~150℃の温度での反応によりカルボキサミド (V I I) から製造される。

【0012】

式 (V I I I) の2, 5-ジクロルー4-ジフルオルメチルーチアゾールは、

当社による古い未公開の独国特許願第P 3 8 2 1 6 0 0 . 0号 (1988年6月27日付け、Le A 2 6 0 3 1) (参照1989年6月15日付けの関連米国特許願第3 6 6 . 5 7 7号) に言及されている。それはジクロルメチル化合物 (I I I) の、所望ならば加圧下、40～200℃の温度における無水弗化水素酸 (HF) の反応によって製造される。

【0013】

式 (I X) の2, 5-ジクロル-4-トリフルオルメチルーチアゾールは文献から未知であり、本発明の主題でもある。これはトリクロルメチル化合物 (I V) の、所望ならば加圧下、40～200℃の温度における無水弗化水素酸との反応によって製造される。

【0014】

式 (X) の2, 5-ジクロル-4-チアゾールカルボキシレートも同様に文献から未知であり、本発明の主題である。これは式 (V I) の酸クロライドの、有利にはアルコールの沸点における低級 ($C_1 \sim C_4$) 脂肪族アルコールとの反応によって製造される。

【0015】

式 (X) の2, 5-ジクロル-4-チアゾールカルボキシレートの別の製造法は、トリクロルメチル化合物 (I V) を関連する低級脂肪族アルコールと沸点で及び触媒量 (約1重量%) の無水塩化鉄 (I I I) の存在下に反応させることにある。

【0016】

本発明による新規な4-置換5-クロル-2-ヒドラジノチアゾール (I a) ~ (I d) は公知の方法に従い、対応する2-クロロチアゾール (V I I I) 、 (I X) 、 (X) 及び (X I) (反応式を参照) を適当な有機溶媒例えば $C_1 \sim C_3$ アルコール又は (環式) エーテル例えばジオキサン中においてヒドラジン (水和物) と0～40℃の温度で反応させることによって製造される。

【0017】

本発明による式 (I) の4-置換5-クロル-2-ヒドラジノチアゾールは、特にいもち病菌 (*Pyricularia oryzae*) 、 (例えば果実の)

腐敗病原菌 (*Phytophthora intestans*)、(例えばトマトの) 葉腐敗病原菌 (*Phytophthora intestans*)、つる科植物のプラスモパラ・ビチコウ (*Plasmopara viticola*)、及びイネのペリキュラリア・ササキ (*Pellicularia sasakii*) に対して殺菌・殺カビ活性を有する。

【0018】

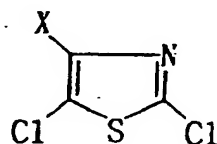
更にチアゾール (I) は、適当なアニリンとの酸化的カップリングによって得られるある種のアゾ染料の製造に対する中間体としても使用できる。得られる4-アミノフェニルアゾチアゾールは繊維物質の染色及び捺染に、また昇華転写捺染 (参照、独国特許公報第3,804,814号) に対して使用できる。

【0019】

中間体として必要とされる式 (III)、(IX) 及び (X) の新規な4-置換2,5-ジクロルチアゾールも相互に式 (XII)

【0020】

【化5】



(XII)

[式中、Xは CHCl_2 、 CF_3 又は COOR^1 を表わし、但し
 R^1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルを表わす]

によって定義できる。

【0021】

式 (XII) の中間体も本発明の主題である。

【0022】

式 (XII) の化合物は更に除草剤チアゾリロキシアセトアミドの製造に対する中間体として使用することができる (参照例えばヨーロッパ特許第18,497号、米国特許第4,645,525号、ヨーロッパ特許第195,237号、及び米国特許第4,788,291号)。

【0023】

更に式 (IX) 及び (X) の化合物は、特にプラスモパラ・ビチコラ、葉腐敗病原菌、いもち病菌及び腐敗病原菌に対して殺菌・殺カビ活性も有する。

【0024】

次の実施例は本発明を更に説明するのに役立つ。

【0025】

製造例

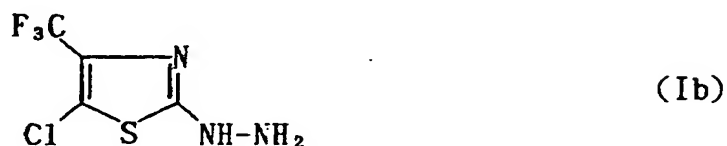
【0026】

【実施例】

実施例 1

【0027】

【化6】



2, 5-ジクロルー4-トリフルオルメチルーチアゾール (IX) 111 g (0.5 モル) 及びジオキササン 500 ml の混合物に、ヒドラジン水和物 75 g (1.5 モル) を攪拌し且つ穏やかに冷却しながら、反応温度が 25℃ を越えないように添加した。続いて室温で 20 時間攪拌した後、反応混合物を氷水 2.5 l 中で攪拌し、次いで沈殿を濾別し、そして濾過残渣を水洗し、乾燥した。

【0028】

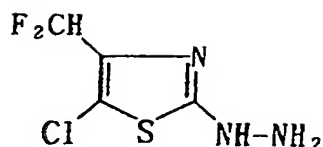
融点 136 ~ 137℃ の 5-クロルー2-ヒドラジン-4-トリフルオルメチルーチアゾール 87.3 g (理論量の 80.3%) を得た。

【0029】

実施例 2

【0030】

【化7】



(Ia)

5-クロル-2-ヒドラジノ-4-トリフルオルメチルーチアゾール (I b) と同様に、5-クロル-4-ジフルオルメチルー2-ヒドラジノチアゾール (I a) を2, 5-ジクロル-4-ジフルオルメチルーチアゾール (V I I I) から51.3%の収率で得た。融点132℃ (分解) (多量のシクロヘキサンから再結晶後)。

【0031】

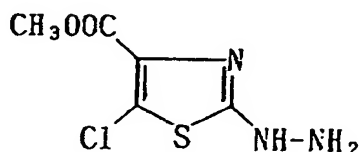
化合物 (I a) の比較的少量は70℃/0.1ミリバールで昇華させることができた。

【0032】

実施例3

【0033】

【化8】

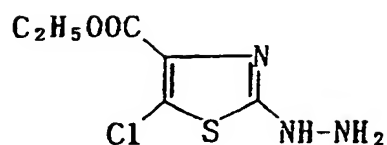
(Ic, R¹=CH₃)

メチル2, 5-ジクロル-4-チアゾールカルボキシレート (X, R₁=CH₃) 30.3 g (0.143 mol) 及びジオキサン150 gの混合物にヒドラジン水和物14.5 g (0.29 mol) を添加し、この反応混合物を室温で3時間激しく攪拌した。次いでこれを水1.5 l中で攪拌し、沈殿を濾別し、水洗し、乾燥した。収量：融点196.5℃ (分解) のメチル5-クロル-2-ヒドラジノ-4-チアゾールカルボキシレート6.5 g (理論量の21.9%) であった。

実施例4

【0034】

【化9】

(Ic, $R^1 = C_2H_5$)

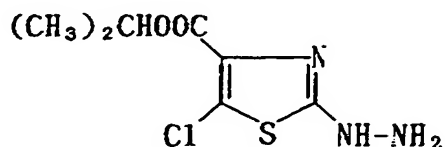
エチル 2, 5-ジクロルー 4-チアゾールカルボキシレート (X, $R^1 = C_2H_5$) 40.0 g (0.177 モル) 及びジオキサン 175 g の混合物にヒドラジン水和物 26.5 g (0.53 モル) を室温で攪拌しながら添加した。更に室温で 20 時間攪拌した後、混合物を氷水 1250 ml 中で攪拌し、沈殿を濾別し、水洗し、乾燥した。収量：融点 190℃ (分解) のエチル 5-クロルー 2-ヒドラジノー 4-チアゾールカルボキシレート 13.9 g (理論量の 35.5%)。

【0035】

実施例 5

【0036】

【化10】

(Ic, $R^1 = i-C_3H_7$)

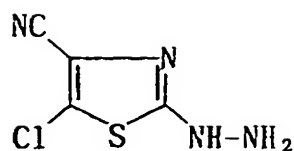
イソプロピル 2, 5-ジクロルー 4-チアゾールカルボキシレート (X, $R^1 = i-C_3H_7$) 24.0 g (0.1 モル) のジオキサン 100 g 中溶液にヒドラジン水和物 10.0 g (0.2 モル) を添加した。更に室温で 15 時間攪拌した後、混合物を水約 500 ml 中で攪拌し、水性し、そして乾燥した。収量：融点 156~157℃ (分解) のイソプロピル 5-クロルー 2-ヒドラジノー 4-チアゾールカルボキシレート 11.8 g (理論量の 50.1%)。

【0037】

実施例 6

【0038】

【化11】



(Id)

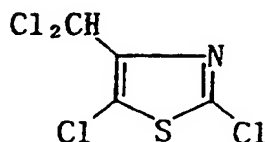
4-シアノー2, 5-ジクロルチアゾール (XI) 17.9 g (0.1 モル) のメタノール100 ml 中溶液に、ヒドラジン水和物10 g (0.2 モル) 及びメタノール50 ml の混合物を添加した。約5分後に、沈殿が僅かに暖めた反応溶液から沈降しはじめた。夜通し攪拌した後、混合物を水約750 ml 中で攪拌し、沈殿を濾別し、乾燥した。収量：5-クロルー4-シアノー2-ヒドラジノチアゾール15.2 g (理論量の87.1%) ; 融点225℃ (分解) (トルエンから再結晶)。

【0039】

実施例7

【0040】

【化12】



(III)

純度97.3%の2-クロルー4-メチルーチアゾール (II) 5888 g (42.9 モル) に、先ず激しい塩素流を80℃で、続いて発熱反応が止んだ後も100℃で約100時間通じた。室温まで冷却し且つ夜通し放置した後、メチルチアゾール (III) が生成し、これを濾別し、白土上で乾燥した。収量：3907 g (理論量の38.4%)。

【0041】

塩素化混合物の液体部分を2mの充填カラムで分留した。101~103℃/6ミリバールで得られた留出物は殆んど晶出した。これを白土上で乾燥した。分留による2, 5-ジクロルー4-ジクロルメチルチアゾール (III) の収量：

2 7 3 3 g (理論量の 2 6 . 9 %) 。

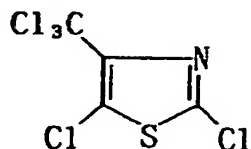
【0042】

全収量：6640 g（理論量の65.3%）。融点：42～44℃（少量の石油エーテルから再結晶）。 $^1\text{H-NMR}$ （ CDCl_3 中）： $\delta = 6.78 \text{ ppm}$ 。

実施例8

【0043】

【化13】



(IV)

攪拌機、温度計、還流凝縮器及び気体導入管を備えた3ツ口フラスコにおいて、2-クロルー4-メチルーチアゾール1093 g（8.19モル）及び塩化メチレン4 lの混合物中に、塩素ガスを室温から導入しはじめた。発熱反応が止んだ後、徐々に温度を上昇させ且つ更に塩素を通じながら最初に塩化メチレンを流出させ、次いで残留物を約160℃までゆっくり加熱した。（約160℃において）、殆んど所望の化合物2,5-ジクロルー4-トリクロルメチルーチアゾールだけがガスクロマトグラム中で検知できるまで過剰（流出ガスが僅かに緑色がかって見えることから検知しうる）の塩素ガスを通じた。塩素化の全期間は40～50時間であった。

【0044】

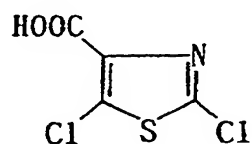
塔頂温度150℃/14ミリバールまでの粗蒸留は純度約95%の2,5-ジクロルー4-トリクロルメチルーチアゾール2057 gを生成した。これは純粋な生成物に対して理論量の88%の収率に相当した。長さ約220 cmの銀充填カラムで精留することにより、2,5-ジクロルー4-トリクロルメチルーチアゾールを純粋形で得た。沸点：123～125℃/16ミリバール。

【0045】

実施例9

【0046】

【化14】



(V)

2, 5-ジクロルー4-トリクロルメチルーチアゾール271.5 g (1モル) 及び水2700 mlを夜通し(約15時間)攪拌しながら還流下に加熱した。室温まで冷却した後、得られる結晶の沈殿を濾別し、水洗し、乾燥した。

【0047】

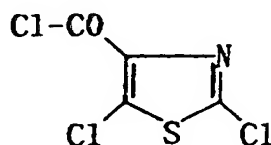
収量：2, 5-ジクロルーチアゾール-4-カルボン酸143.5 g (理論量の72.5%)。この化合物は120℃/0.1ミリバールで昇華し、例えばクロロホルムから再結晶することにより、いくらか純度の低い生成物を更に30.5 g分離することができた。

【0048】

実施例10

【0049】

【化15】



(VI)

2, 5-ジクロルーチアゾール-4-カルボン酸143.5 g (0.725モル) 及び塩化チオニル700 mlの混合物を攪拌しながらゆっくり加熱した。気体の激しい発生が約40℃で始まった。混合物を30分間にわたって還流温度まで加熱し、気体の発生が完了するまで(約2時間)この温度に保った：最終温度約80℃。

【0050】

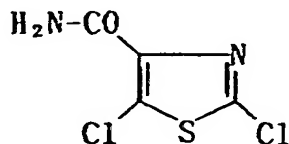
過剰な塩化チオニルを水流ポンプの真空下に除去した後、結晶性の4-クロルカルボニル-2, 5-ジクロルーチアゾール144.6 g (理論量の92.2%)が残った。石油エーテルから融点58~59℃の殆んど無色の結晶を得た。

【0051】

実施例11

【0052】

【化16】



(VII)

4-クロルカルボニル-2,5-ジクロルーチアゾール(VI) 144.6 g (0.668モル)の無水トルエン750ml中溶液上に、攪拌且つ冷却しながらアンモニアガス61g(3.59モル)を最高20℃で通じた。得られた沈殿を濾別し、トルエンで洗浄し、乾燥し、氷水1l中で約1時間攪拌した。

【0053】

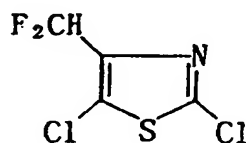
濾別し、水洗し、そして乾燥した後、融点153℃の2,5-ジクロルーチアゾール-4-カルボキサミド127.9g(理論量の97.2%)を得た。

【0054】

実施例12

【0055】

【化17】



(VIII)

2,5-ジクロルー4-ジクロルメチルーチアゾール(III) 1010g (4.26モル)を、無水弗化水素酸1500mlにより、VAオートクレーブ中で145℃/25バール下に弗素化した。塩化水素が連続的に遊離した。反応の完結後、過剰の弗化水素を室温で真空下に除去した。この残渣を氷水中に注ぎ、沈殿をジクロルメタン中に入れ、溶液を硫酸ナトリウムで乾燥し、蒸留した。

【0056】

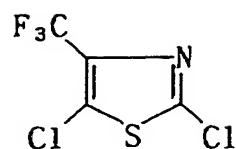
沸点74~75℃/18ミリバール： $n_D^{20}=1.5171$ の2,5-ジクロルー4-ジフルオルメチルーチアゾール(VIII) 753g(理論量の86.6%)を得た。

【0057】

実施例13

【0058】

【化18】



(IX)

2,5-ジクロルー4-トリクロルメチルーチアゾール (IV) 750 g (2.76 モル) を、無水弗化水素酸 1000 ml により、VA オートクレーブ中で 130℃ / 19~20 バール下に弗素化した。塩化水素が連続的に遊離した。反応の完結後、過剰の弗化水素を室温で真空下に除去した。この残渣を氷水中に注ぎ、沈殿をジクロルメタン中に入れ、溶液を硫酸ナトリウムで乾燥し、蒸留した。

【0059】

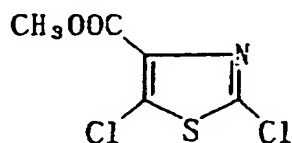
沸点 164℃, $n_D^{20} = 1.4774$ の 2,5-ジクロルー4-トリフルオルメチルーチアゾール 570 g (理論量の 93%) を得た。

【0060】

実施例 14

【0061】

【化19】

(X, R¹=CH₃)

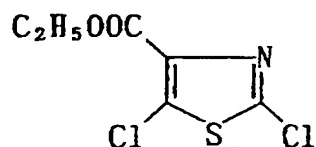
4-クロルカルボニル-2,5-ジクロルチアゾール(VI) 100gのメタノール500ml中溶液を15分間沸とうするまで加熱した。過剰のメタノールを真空下に約25℃で留去した後、無色油状のメチル2,5-ジクロル-4-チアゾールカルボキシレート97g(理論量の99%)が残った。これは放置時に固化して融点45℃の白色の結晶物質を与えた。

【0062】

実施例15

【0063】

【化20】

(X, R¹=C₂H₅)

実施例14と同様の方法により、エチル2,5-ジクロル-4-チアゾールカルボキシレートを無色の油として得た。

【0064】

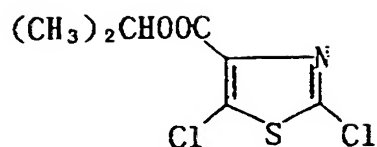
8つの最も強いIR吸収帯が存在した：1725、1498、1453、1325、1307、1206、1056及び1020cm⁻¹。

【0065】

実施例16

【0066】

【化21】

(X, R¹ = i-C₃H₇)

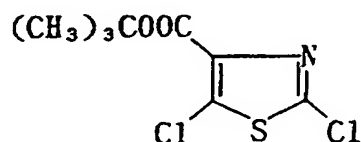
実施例14と同様の方法により、融点46℃のイソプロピル2,5-ジクロル-4-チアゾールカルボキシレートを得た。

【0067】

実施例17

【0068】

【化22】

(X, R¹ = t-C₄H₉)

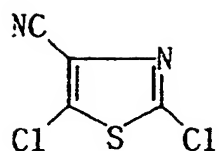
実施例14と同様の方法により、融点190～191℃（分解）のtert-ブチル2,5-ジクロル-4-チアゾールカルボキシレートを得た。

【0069】

実施例18

【0070】

【化23】



(XI)

2,5-ジクロルーチアゾール-4-カルボキサミド(VII) 127.8 g (0.649モル) 及びオキシ塩化磷 1300 ml を攪拌しながら約5時間還流下(約110℃)に加熱した。過剰のオキシ塩化磷の大部分を水流ポンプの真空下に留去した後、油状残渣を水約1 lに滴下し、これを冷却により15~20℃に維持した。この方法で得られる結晶性沈殿を濾別し、水洗し、乾燥した。

【0071】

この方法で4-シアノ-2,5-ジクロルチアゾール 103 g (理論量の88.7%)を得た。この化合物は114℃/16ミリバールで蒸留でき、80℃/16ミリバールで昇華でき、そして56.5~57℃で熔融した。

【0072】

使用例

実験例A

いもち病(Pyricularia)試験(イネ)/保護

溶媒:アセトン 12.5重量部

乳化剤:アルキルアリアルポリグリコールエーテル 0.3重量部

活性化合物の適当な調製物を製造するために、活性化合物 1 重量部を上記量の溶媒と混合し、この濃厚物を水及び上記量の乳化剤で希釈して所望の濃度にした。

【0073】

保護活性を試験するために、若いイネ植物に活性化合物の調製物をしたたり落る程度にぬれるまで噴霧した。噴霧コーティングが乾燥した後、植物にいもち病(Pyricularia oryzae)の水性孢子懸濁液を接種した。次に

植物を相対湿度100%及び25℃の温床に置いた。

【0074】

病気感染の評価を接種の4日後に行った。

【0075】

活性化化合物、濃度及び試験結果は下表Aから知ることができる。

【0076】

【表1】

表A

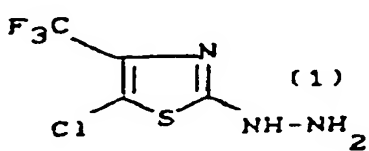
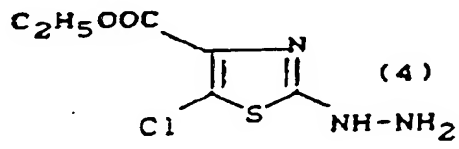
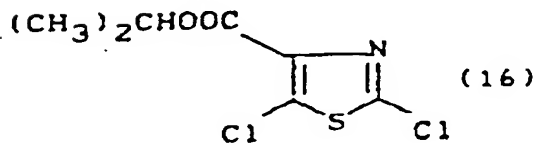
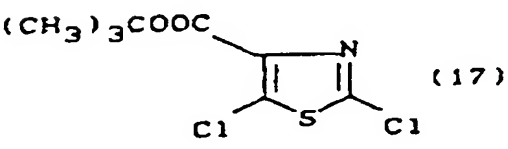
いもち病試験(イネ) / 保護

活性化化合物

活性化化合物250ppmにおける作用の程度、未

(実施例番号)

処置の対照物に対する%

 <p>(1)</p>	100
 <p>(4)</p>	89
 <p>(16)</p>	80
 <p>(17)</p>	90

実験例B

黒星病試験(リンゴ) / 保護

溶媒：アセトン4.7重量部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエーテル0.3重量部

活性化合物の適当な調製物を製造するために、活性化合物1重量部を上述量の溶媒及び乳化剤と混合し、得られる濃厚物を所望の濃度まで希釈した。

【0077】

保護活性を試験するために、若い植物にしたたり落ちる位湿るまで活性化合物の調製物を噴霧した。噴霧物が乾燥した後、植物にリンゴの腐敗病原菌 (*Venturia inaequalis*) 水性分生子懸濁液を接種し、次いで20℃及び相対大気湿度100%の保温室中に1日間置いた。

【0078】

次いで植物を20℃及び相対大気湿度約70%の温室中に入れた。

【0079】

接種から12日後に評価を行なった。

【0080】

活性化合物、濃度及び試験結果は下表Bから知ることができる。

【0081】

【表2】.

表B

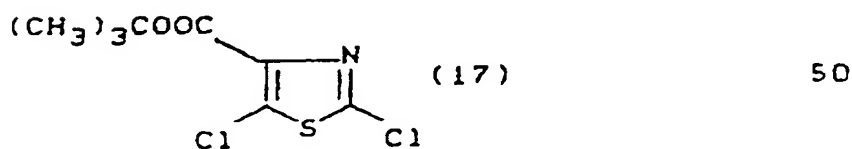
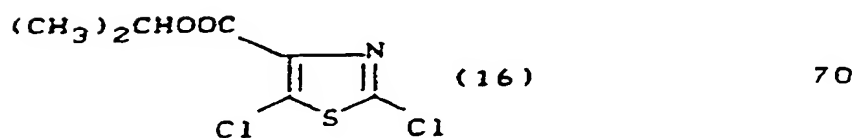
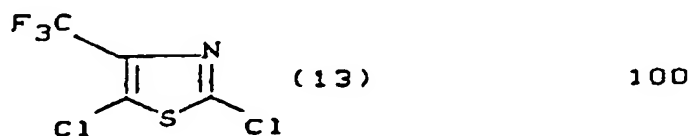
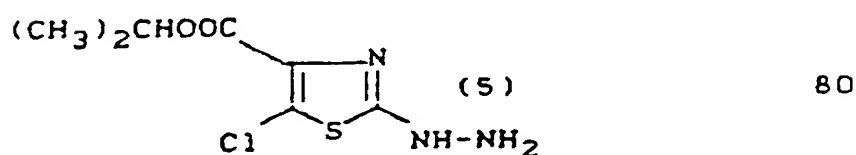
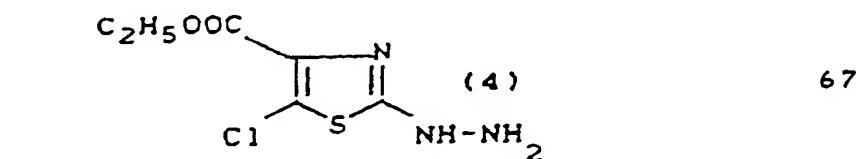
黒星病試験（リンゴ）／保護

活性化化合物

活性化化合物250ppmにおける作用の程度、未

(実施例番号)

処置の対照物に対する%



実験例C

葉腐敗病原菌試験（トマト）／保護

溶媒：アセトン4.7重量部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエーテル0.3重量部

活性化化合物の適当な調製物を製造するために、活性化化合物1重量部を上述量の

溶媒及び乳化剤と混合し、及び得られる濃厚物を所望の濃度まで水で希釈した。

保護活性を試験するために、若い植物に活性化合物の調製物をしたたり落ちる位に湿めるまで噴霧した。噴霧物コーティングが乾いた後、植物に葉腐敗病原菌の水性孢子懸濁液を接種した。

【0082】

この植物を、相対大気湿度100%及び約20℃の保温室中に置いた。接種から3日後に評価を行なった。

【0083】

活性化合物、濃度及び試験結果は下表Cから知ることができる。

【0084】

【表3】

表C

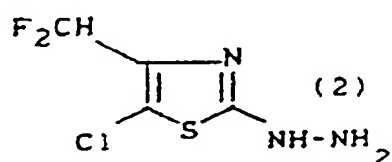
葉腐敗病原菌（トマト）／保護

活性化合物

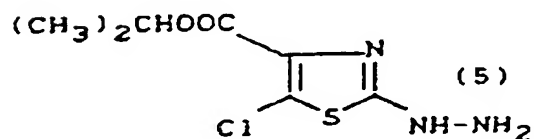
活性化合物250ppmにおける作用の程度、未

(実施例番号)

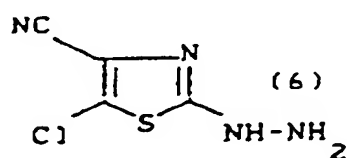
処置の対照物に対する%



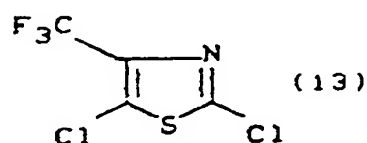
50



67



72



67

実験例D

プラスモボラ (Plasmopara) 試験 (つる科植物 (vines)) /
保護

溶媒：アセトン4.7重量部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエーテル0.3重量部

活性化合物の適当な調製物を製造するために、活性化合物1重量部を上述量の
溶媒及び乳化剤と混合し、得られる濃厚物を所望の濃度まで水で希釈した。

【0085】

保護活性を試験するために、若い植物にしたたり落ちる位湿るまで活性化化合物の調製物を噴霧した。噴霧コーティングが乾いた後、植物にプラスモボラ・ビチコラの水性孢子懸濁液を接種し、そして20～22℃及び相対大気湿度100%の有湿室に1日間置いた。次いで植物を22℃及び約80%の大気湿度の温室に5日間置いた。次いで植物を監視し、そして有湿室に1日間置いた。

【0086】

接種から7日後に評価を行なった。

【0087】

活性化化合物、濃度及び試験結果は下表Dから知ることができる。

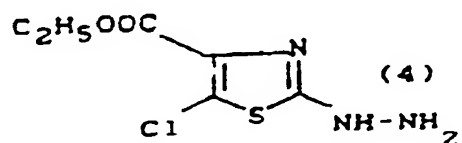
【0088】

【表4】

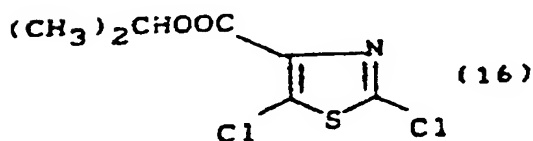
表D

プラスモポラ試験（つる科植物）／保護

活性化合物 (実施例番号)	活性化合物10ppmにおける作用の程度、未 処置の対照物に対する%
------------------	--------------------------------------



60



90

実験例E

ペリキュラリア (P e l l i c u l a r i a) 試験 (イネ)

溶媒：アセトン12.5重量部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエーテル0.3重量部

活性化合物の適当な調製物を製造するために、活性化合物1重量部を上述量の溶媒と混合し、そして水及び上述量の乳化剤と所望の濃度まで希釈した。

【0089】

活性に対して試験するために、3～4枚葉の段階の若いイネ植物をしたたり落ちる位湿めるまで噴霧した。この植物を乾くまで温室中に入れた。次いでこの植物にペリキュラリア・ササキを接種し、25℃及び相対大気湿度100%のところに置いた。

【0090】

接種から5～8日後に病気の感染の評価を行なった。

【0091】

活性化合物、濃度及び試験結果は下表Eから知ることができる。

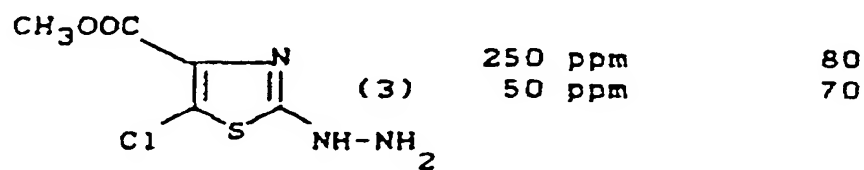
【0092】

【表5】

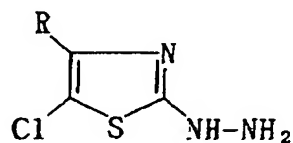
表E

ペリキュラリア試験

活性化合物 (実施例番号)	活性化合物の濃度	作用の程度、未処置 の対照物に対する%
------------------	----------	------------------------



【化24】



第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁵

// A 01 N 43/78

識別記号

D

庁内整理番号

8930-4H

⑦発明者 ルドルフ・ブラーデン

ドイツ連邦共和国デー5068オーデンタール・ノルトハウザー
ーフエルト1